Münster.1933.№ 41 Phil. Diss.

Chemie

„Röstgleichgewichte beim Zink, Kadmium und Wismut".

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Friedrich Speckmann
aus Minden in Westfalen.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1931.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wackernagel.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

63 37

Gedruckt in der Verlags-Anstalt Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

1933

Chemie

„Röstgleichgewichte beim Zink, Kadmium und Wismut".

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Friedrich Speckmann
aus Minden in Westfalen.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1931.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wackernagel.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

1933

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken an meine verstorbene Mutter
und meinem Vater in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546002_0060

Es ist in der Technik der Zinkgewinnung häufig die Erfahrung gemacht worden, daß eine monatelang ausgezeichnet ausbringende Hütte durch die verschiedensten Vorkommnisse im Betriebe plötzlich wochenlang nicht mehr über eine Produktion herauskommt, die sich weit unter dem Durchschnitt befindet. Da man die Wirkungen und Umsetzungen der verschiedenen Stoffe nicht kannte, war man beim Suchen nach den Fehlern auf kostspieliges Probieren angewiesen. Selbst die praktischen Erfahrungen einzelner Hüttenwerke wurden bis vor nicht allzu langer Zeit noch von diesen geheim gehalten.

Es ergibt sich die notwendige Konsequenz unter Zugrundelegung wissenschaftlicher Beobachtungen an die Lösung dieser Fragen heranzutreten. Obwohl die Zinkverhüttung schon auf ein Alter von 150 Jahren zurückblicken kann, sind wissenschaftlich erforschte Vorgänge wie wir sie in den Röstgleichgewichten anderer Schwermetalle besitzen, für die Zinkverhüttung nicht bekannt.

Es wurde mir von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck die Aufgabe übertragen, die Röstgleichgewichte beim Zink und ferner beim Cadmium, dem steten Begleiter des Zinks, zu studieren.

Späterhin erfolgte die weitere Aufgabe, in analoger Weise die Röstgleichgewichte beim Wismut zu untersuchen, bei welchem ebenfalls eine genaue Kenntnis der Röstreaktionen und der Existenzbedingungen einzelner Gleichgewichtsphasen nicht vorlag.

I. TEIL.

Röstgleichgewichtsuntersuchungen beim Zink.

a. Versuche nach der statischen Methode.

1. Die Apparatur.

Die für die Tensionsmessungen erforderliche Versuchsanordnung war dieselbe, die Schenck und seine Mitarbeiter für die Behandlung der Oxydations-Reduktions- und Kohlungsvorgänge beim Eisen, sowie zum Studium der Röstgleichgewichte beim Blei, Kupfer, Kobalt und Nickel, benutzten. Sie ist die denkbar einfachste und kann an Hand der veröffentlichten Abbildungen leicht übersehen werden.[1])

Das einseitig geschlossene Rohr aus Berliner Hartporzellan diente zur Aufnahme eines Schiffchens, in dem sich der Bodenkörper befand. Um ein Reagieren desselben mit dem Einsatzgefäß auszuschließen, wurden bei den Versuchen mit Zink und Cadmium Schiffchen aus Aloskamasse (vorwiegend Al_2O_3 und SiO_2) und bei den Versuchen mit Wismut solche aus geschmolzenem Aluminiumoxyd verwendet. Das Reaktionsrohr stand durch einen Glasschliff, der mit einem Hochvakuumkitt abgedichtet war, in Verbindung mit einem System von verblasenen Glasrohren, die zu einem Quecksilbermanometer mit Spiegelglasskala, dem Quecksilbergasometer, der das Schwefeldioxyd enthielt und zur Quecksilberdampfstrahlpumpe führten. Letztere diente zur Erzeugung des Hochvakuums. Quecksilberhähne gestatteten die einzelnen Teile der Apparatur dicht gegeneinander abzuschließen.

Das Reaktionsrohr mit der eingebauten Substanz wurde derart in einen elektrischen Ofen nach Ubbelohde eingeführt, daß die Substanz sowie die heiße Stelle eines Thermoelementes sich im Bereiche konstanter Temperatur befanden. Zur Heizung des Ofens diente der Stadtstrom, in dessen Stromkreis zur Pufferung zwei parallel geschaltete Akkumulatorenbatterien von großer Kapazität geschaltet waren. Entsprechend der Stromentnahme wurden in den Speisestromkreis noch Eisen-Wasserstoffwiderstände eingebaut. Durch diese doppelte Puffereinrichtung war es möglich, jede Stromschwankung auszugleichen und die Reaktionstemperatur für lange Zeit auf ein Grad konstant zu halten.

Diese Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, dessen elektromotorische Kraft an einem geeichten Millivoltmeter abgelesen wurde, gemessen. Da der Skala dieses Instrumentes eine Temperatur der kalten Lötstelle von 0^0C zugrunde lag,

[1]) R. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chem. *164* (1927) 158; *166* (1927) 123,

wurde die Ablesetemperatur noch entsprechend korrigiert.[2]) Die kalte Lötstelle befand sich zu diesem Zweck in einem Thermostaten, dessen Temperatur abgelesen und in Anrechnung gebracht wurde.

Das für die Versuche erforderliche Schwefeldioxydgas befand sich in dem Quecksilbergasometer, welcher nach Bedarf durch Absiedenlassen von flüssigem Schwefeldioxyd wieder gefüllt wurde. Dieses flüssige Schwefeldioxyd war in einer dickwandigen Glasbombe durch Abströmen aus einer Stahlbombe, welche das Schwefeldioxyd flüssig enthielt, durch eine Kältemischung wieder kondensiert worden. Die Glasbombe wurde an das Röhrensystem direkt angeschmolzen, so daß ein Zudringen von Luft ausgeschlossen war. Durch Oeffnen der Glasbombe mittels eines Hahnes gelangte das sich entwickelnde Gas durch ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd in den Gasometer, wo es durch geeignete Hahnstellung dauernd mit dem Phosphorpentoxyd in Berührung blieb.

Um genau bekannte Mengen von Schwefeldioxyd in den Reaktionsraum aufgeben beziehungsweise aus diesem entnehmen zu können, war an das Röhrensystem noch ein Meßgefäß mit zugehörigem Quecksilbermanometer angeschmolzen worden. Der Rauminhalt des Meßgefässes, das durch einen Hahn abgeschlossen werden konnte, war vorher durch Auswägen mit Wasser ermittelt worden. Zum Ausgleich von Temperaturschwankungen wurde das Meßgefäß in ein Wasserbad von konstanter Temperatur gestellt. Durch diese Meßeinrichtung war es jetzt möglich, die Rauminhalte des Röhrensystems sowie des Reaktionsraumes zu eichen.

Das Meßgefäß wurde hierzu mit Gas gefüllt und dessen Druck auf dem zugehörigen Manometer abgelesen. Die Eichung des Röhrensystems geschah nun in der Weise, daß durch Oeffnen des Hahnes vom Meßgefäß das Gas in das evakuierte Röhrensystem strömte und dort einen bestimmten Druck erzeugte, welcher wiederum abgelesen wurde. Ein bekanntes Volumen Gas von bekanntem Druck hatte sich also auf ein unbekanntes Volumen aber von bekanntem Druck ausgedehnt. Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz erfolgte dann die Berechnung des unbekannten Volumens. In ähnlicher Weise wurde auch das Volumen des Reaktionsraumes ermittelt. Jedoch mußte hier für jede Reaktionstemperatur eine neue Eichung erfolgen. Für alle diese Messungen mußte der Querschnitt des Manometerrohres in jeder Höhe bekannt sein, denn durch Verschiebung des Quecksilbers erfolgte eine Volumänderung des Röhrensystems, die mit in Anrechnung gebracht werden mußte. Die Ermittelung des Manometerinhaltes pro Millimeter beziehungsweise des Durchmessers an jeder Stelle erfolgte durch stückweises Auswägen mit Quecksilber. Nachdem nunmehr die Rauminhalte des Röhrensystems und des Reaktionsraumes bekannt waren, konnten auf ähnliche Weise genau bekannte Gasmengen in den Reaktionsraum aufgegeben oder aus diesem entnommen werden. Alle diese

[2]) Goerens, Metallographie 2. Aufl. S. 150.

Gasmengen wurden auf den Normalzustand (0° C und 760 m/m Hg) korrigiert.

Nach dem Einfüllen des Bodenkörpers in das Reaktionsrohr wurde dieses sowie die angeschlossene Apparatur evakuiert und einige Tage lang über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. War nach Ablauf dieser Zeit das Hochvakuum noch vorhanden, was mit Hilfe einer angeschlossenen Töplerpumpe zu erkennen war, so hatte ich die Gewähr für eine dichte Apparatur. Der Ofen wurde dann langsam angeheizt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

2. Versuchsergebnisse.

Es war nun meine Absicht, die Gleichgewichtslagen des Systems $3\,ZnSO_4 + Zn\,S = 4\,Zn\,O + 4\,SO_2$ kennen zu lernen, welches der Phasenregel nach ein univariantes sein muß. Wir haben ein Dreikomponentensystem Zn — S — O bei gleichzeitiger Anwesenheit von drei Bodenphasen und einer Gasphase. Deshalb wurde versucht das Gleichgewicht von beiden Seiten der Reaktion zu erreichen.

Von der linken Seite der Gleichung ausgehend wurden 2,7720 gr trockenes Zinksulfat und 0,6898 gr Zinksulfid in einem geschlossenen Pulverglas innig miteinander vermischt und in das Schiffchen eingewogen. Das Sulfid war also im geringen Ueberschuß vorhanden. Das Sulfat wurde durch Lösen von reinem Zinkoxyd in reiner Schwefelsäure, mehrmaliges Umkristallisieren des erhaltenen Produktes und Entwässern des Hydrates bis 300° C hergestellt. Aus einer reinen essigsauren Zinksulfatlösung wurde das Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt und gereinigt. Um es von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien, erfolgte noch ein längeres Erhitzen im Vakuum auf 200° C bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd.

Nachdem sich die Apparatur als dicht erwiesen hatte, wurde der Ofen langsam angeheizt. Die erste Gasentwicklung machte sich bei ungefähr 360° C bemerkbar. Die Reaktion war jedoch, trotz weiterer Temperatursteigerung derart träge, daß ich zu keiner einwandfreien Gleichgewichtseinstellung gelangen konnte. Trotz halbjähriger Beobachtung bei Temperaturen von 370° bis auf 440° war keine Druckkonstanz zu erreichen. Graphische Aufzeichnungen der Gasentwicklung mit der Zeit ließen erkennen, daß bei Temperaturen bis 440° keine Endeinstellung erreicht war. Auch der Versuch, durch einen weiteren Gasentzug die Reaktionsgeschwindigkeit anzuregen, hatte keinen großen Einfluß, sodaß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Durch einen neuen Versuch wollte ich durch weitere Temperatursteigerung wenigstens zwei Punkte der Univarianzkurve festlegen und so eine Orientierung über die Druckverhältnisse des Systems bekommen. Als Reaktionstemperatur wurde 470° gewählt. Nun zeigte sich allerdings eine kräftigere Gasentwicklung. Jedoch sahen wir an dem Verlauf der Zeit-Druck-Kurve, daß bei dieser Tempe-

ratur der Enddruck weit über dem Druck einer Atmosphäre lag. Um durch eine zu große Druckzunahme ein Entweichen des Schwefeldioxydes durch die offenen Quecksilbermanometer zu verhindern, mußte also die Temperatur wieder gesenkt werden. Bei 450° wurde sie jetzt konstant gehalten und vier Monate hierdurch der weitere Druckverlauf beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch hier sehr klein. Nach 110 Tagen war der Druck einer Atmosphäre erreicht und auch jetzt stieg die aufgenommene Zeit-Druck-Kurve noch weiter an. Als nach einem Gasabzug die Reaktion auch jetzt noch träge blieb, mußte der Versuch abgebrochen werden.

Auch die Möglichkeit von der rechten Seite der Gleichung aus, also durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkoxyd einen Einblick in die Tensionsverhältnisse unseres Gleichgewichtssystems zu bekommen, lieferte kein greifbares Ergebnis. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch hier sehr klein. Trotzdem war eine deutliche Absorption des Schwefeldioxydes festzustellen. Dies bestätigte auch eine Untersuchung des Bodenkörpers nach Beendigung des Versuches. Es war eine deutliche Sulfid- und Sulfatreaktion nachzuweisen. Aber selbst bei Drucken bis zu 1200 Millimetern Quecksilber war keine Endeinstellung der Tension zu erreichen. Trautz bestätigte diese Reaktionsträgheit bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkoxyd durch eine später erschienene Veröffentlichung.[3])

Das verwendete Zinkoxyd von Merck war, um es von Kohlensäure zu befreien, im Sauerstoffstrom bei 800° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden.

b. Versuche nach der Differentialmethode.

1. Apparatur.

Die Bezeichnung „Differentialmethode" wurde von Centnerszwer für eine Untersuchungsmethode eingeführt, die im Jahre 1926 veröffentlicht worden ist.[4]) Sie wurde vom Autor dazu benutzt, um die Dissoziationsspannungen verschiedener Karbonate zu bestimmen. An dieser Stelle sind die Apparatur und der Arbeitsgang an Hand zweier Skizzen sowie einer photographischen Wiedergabe ausführlich beschrieben worden. Es genügt daher, das Wesentliche der Methode hervorzuheben.

Zwei einseitig geschlossene Rohre aus schwerschmelzbarem Glase liegen parallel zueinander in einem elektrischen Ofen und sind miteinander durch ein „Differentialmanometer" verbunden. Das Letztere ist mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und hat den Zweck, die während des Versuches auftretenden Druckunterschiede in den beiden Rohren anzuzeigen. Die Zwischenschaltung eines Hahnes gestattet es, gegebenenfalls beide Rohre gegeneinander dicht abzuschließen. Ein seitlich angeschmolzener Glas-

[3]) Trautz, J. f. prakt. Chem. *122* (1929) 152.
[4]) Centnerszwer, Z. f. phys. Ch. *124* (1926) 225.

stutzen führt durch weitere Verzweigungen zu einem offenen Quecksilbermanometer und zur Gasentwicklung.

In dem einen Rohr, dem „Versuchsrohr", befindet sich ein Schiffchen mit der zu untersuchenden Substanz. Das andere Rohr ist „leer". Zu Beginn des Versuches wird in beide Rohre eine bestimmte Menge des Reaktionsgases aufgegeben, so daß sich in diesen derselbe Druck einstellt. Der Hahn am Differentialmanometer wird geschlossen und beide Rohre kommunizieren jetzt mit dem Differentialmanometer, das bei der herrschenden Druckgleichheit keinen Ausschlag zeigt.

Durch langsames Erwärmen beider Rohre im Ofen wird der Druck entsprechend dem Gesetz von Gay-Lussacc proportional der Temperaturerhöhung gleichmäßig steigen. Zeichnen wir bei gleichmäßig steigender Temperatur die am Differentialmanometer abgelesenen Drucke und die entsprechenden Temperaturen in ein Koordinatensystem ein, so resultiert eine gerade Linie, und zwar sowohl bei steigenden als auch bei fallenden Temperaturen. Sobald jedoch von einer bestimmten Temperatur ab der in der Versuchsröhre befindliche Bodenkörper ein Gas entwickelt, muß der Druck in diesem Rohre größer werden, als es der Gay-Lussaccschen Beziehung entspricht; denn zu der linearen Ausdehnung der vorgelegten Gasmenge tritt im Versuchsrohre noch die Ausdehnung der durch den Bodenkörper entwickelten Gasmenge hinzu. Dieser Fall tritt ein bei einer Dissoziation desselben, bei unserem Versuch durch den Beginn der Reaktion: $3\,Zn\,SO_4 + Zn\,S = 4\,Zn\,O + 4\,SO_2$. In diesem Augenblick besteht in beiden Rohren eine Druckdifferenz, die sich durch einen bestimmten Ausschlag am Differentialmanometer anzeigt. Wir erhalten in der bisher geradlinig verlaufenden Erwärmungskurve einen Knick. Auf dem angeschlossenen Quecksilbermanometer wird in diesem Augenblick der wirklich herrschende Druck abgelesen.

Wie bei der „dynamischen" werden also bei der „Differentialmethode" bei konstanten Drucken die zugehörigen Temperaturen ermittelt, während bei der „statischen" Methode bei konstanter Temperatur der zugehörige Gleichgewichtsdruck ermittelt wird.

Mit Hilfe der erläuterten Differentialmethode versuchte ich nun die Univarianzkurve des Systems

$$3\,Zn\,SO_4 + Zn\,S = 4\,Zn\,O + 4\,SO_2$$

aufzustellen, was mir nach der statischen Methode infolge geringer Reaktionsgeschwindigkeit und träger Einstellung des Gleichgewichtes nicht gelungen war. Der Ausschlag des Differentialmanometers ist proportional der sich in der Versuchsröhre entwickelnden Gasmenge. Infolge der großen Empfindlichkeit dieses Manometers, bedingt durch die Versuchsanordnung und das verhältnismäßig geringe Gewicht der Schwefelsäure als Absperrflüssigkeit, mußte die Bildung einer geringen Gasmenge schon einen relativ großen Ausschlag hervorrufen.

Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement mit Millivoltmeter gemessen. Zur Erzielung einer guten Temperaturkonstanz

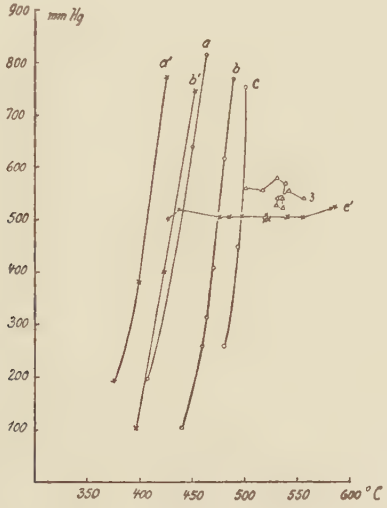
wurden beide Rohre innerhalb des Ofens von einem Aluminiumblock umgeben. Außerdem wurde der Ofen so langsam angeheizt, daß seine Temperatur dauernd den Angaben der Temperaturmessung entsprach. Da jede Reaktion mit einer bestimmten Wärmetönung verbunden ist, so wäre zu befürchten, daß bei Eintritt der Reaktion die Ausschläge des Differentialmanometers unrichtig werden. Jedoch machen sich solche Wärmetönungen nur in Gebieten störend bemerkbar, die weit vom Gleichgewichtspunkt entfernt sind und wo die Reaktionsgeschwindigkeit größere Beträge annimmt. Es wurden nun bei den folgenden Versuchsreihen verschiedene Drucke, durch entsprechende Gasaufgaben, vorgelegt und die dazu gehörigen Temperaturen ermittelt. In ein P—T—Koordinatensystem eingetragen, mußte dann unmittelbar die Univarianzkurve unseres Systems entstehen.

2. Versuchsergebnisse.

Entsprechend dem zu untersuchenden System

$$3\,ZnSO_4 + ZnS = 4\,ZnO + 4\,SO_2$$

wurden Zinksulfat und Zinksulfid im Molekularverhältnis 3 : 1, bei geringem Sulfidüberschuß gemischt und eingebaut. Die Darstellungsweisen der beiden Substanzen waren dieselben wie die bei den statischen Versuchen.



Figur 1

Zunächst galt es die Temperatur festzustellen, bei der die erste Gasentwicklung begann. Beide Rohre wurden mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert und die Ofentemperatur langsam gesteigert. Das Differentialmanometer, welches bis zum Reaktionsbeginn in der Nullstellung verharrte, zeigte bei 330° einen deutlichen Ausschlag, der sich fortlaufend vergrößerte. Bei dieser Temperatur setzte also die erste Gasentwicklung ein. Nach der statischen Methode war dies erst bei 360° bemerkbar geworden. Diese Diskrepanz

zwischen den beiden Versuchen erklärt sich durch die größere Empfindlichkeit der Differentialmethode, bei welcher sich schon die kleinste Gasentwicklung deutlich anzeigt.

Nunmehr begann die erste Versuchsreihe. Bei geringen Drucken beginnend wurden durch entsprechende Gasaufgaben Drucke bis zu einer Atmosphäre vorgelegt und die zugehörigen Temperaturen ermittelt. Dann erfolgte durch Gasabzug ein Senken des Druckes und durch erneute Gasaufgaben wieder Vergrößerung desselben. Dies wurde mehrmals wiederholt. Die Temperaturen, die für die einzelnen vorgelegten Drucke gefunden wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Figur 1 graphisch aufgetragen worden.

Tabelle 1.

a		b		c	
Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°	Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°	Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°
198,0	408	103,7	439	258,6	479
640,0	449	258,0	459	450,0	494
813,4	463	315,2	464	755,6	499
		409,0	469		
		618,3	479		
		771,2	488		

Zur Kontrolle wurden für mehrere Punkte durch Beibehalten derselben Gasmenge also auch desselben Druckes, die zugehörigen Temperaturen mehrmals bestimmt. Stets erhielt ich nahezu denselben Wert. Der Versuch zeigt also, daß nicht eine, sondern mehrere Druck-Temperaturkurven existieren.

Um dieses Versuchsergebnis zu prüfen, wurde ein neuer Versuch angesetzt und hierfür eine neue Substanzmenge eingebaut. Die Resultate sind folgende:

Tabelle 2.

a'		b'		c'	
Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°	Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°	Vorgelegter Druck mm Hg	Zugehörige Temp. C°
193,3	372	104,0	396	502,0	426
380,0	397	400,0	422	519,0	437
772,0	426	748,1	452	505,4	475
				505,7	485
				504,9	496
				508,1	520
				510,5	520
				501,1	518
				500,9	523
				506,9	539
				505,3	554
				526,0	586

Nach Aufstellung der Kurve b' wurde der Arbeitsgang vereinfacht indem immer der gleiche Druck, ungefähr 505 Millimeter Quecksilber, vorgelegt wurde. Nach jeder Temperaturermittelung wurde scharf abgepumpt und die Temperatur über Nacht konstant gehalten. Es war also ein isobarer Abbau. Die weiteren Ergebnisse nach dieser Abbaumethode sind in Tabelle 2 (Spalte c') sowie in Figur 1 (Kurve c') wiedergegeben.

Da sich bei 520° trotz scharfen Abpumpens mehrmals derselbe Punkt einstellte, also eine Andeutung für Univarianz an dieser Stelle vorliegen konnte, wurde ein neuer isobarer Abbauversuch mit neuer Substanz unternommen. Um die Verhältnisse bei ungefähr 520° nachzuprüfen, wurden die tieferen Temperaturgebiete übergangen, indem mehrere Tage lang bei 300—320° das Gas scharf abgepumpt wurde. Ab 501° wurde wieder beobachtet. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 3 ersichtlich, deren Werte ebenfalls in die Figur 1 (Kurve 3) eingetragen sind.

Tabelle 3.

Vorgelegter Druck m/m Hg	Zugehörige Temperatur C°
560,8	501
557,5	515
581,8	530
569,5	537
523,8	535
527,9	530
542,4	534
543,5	530
556,5	540
553,4	540
541,5	555

Auch diesmal fand sich ein Haltepunkt der Temperatur bei ungefähr 535°, was als eine Andeutung für Univarianz angesehen werden könnte. Bei weiterem Gasabzug stellten sich dann höhere Temperaturpunkte ein.

II. TEIL.

Gleichgewichtsuntersuchungen des Systems Cd—S—O.

Bei den Versuchen über das Dreikomponentensystem Cd—S—O kam es uns ebenso wie bei den Versuchen beim Zink darauf an, die Gleichgewichtsverhältnisse der Sulfat-Sulfid-Reaktion zu studieren.

Es wurde deshalb versucht, nach der statischen Methode das Gleichgewicht der Reaktion $3\ Cd\ SO_4 + Cd\ S = 4\ CdO + 4\ SO_2$ von beiden Seiten aus zu erreichen.

Von der linken Seite ausgehend wurden im entsprechenden Molekularverhältnis 3,5726 gr $CdSO_4$ und 0,8380 gr CdS in das Schiffchen eingewogen. Das Cadmiumsulfat war von Merck bezogen und durch sorgfältiges Erhitzen von seinem Kristallwasser befreit worden. Um das Cadmiumsulfid von Kahlbaum von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien, erfolgte im Vakuum und bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd ein längeres Erhitzen auf 200°.

Die erste Gasentwicklung machte sich bei 520—530° bemerkbar. Bei weiterer Temperatursteigerung ergab sich bald die gleiche Reaktionsträgheit wie bei den Versuchen über Zink. Trotzdem sehr lange Zeit hindurch die Druckbewegungen verfolgt wurden und die Temperatur nach längerer Beobachtung jedesmal schrittweise erhöht wurde, war kein Enddruck zu erreichen. Nach längerem Beobachten bei 640° war ein Druck von nahezu Tausend Millimetern erreicht worden. Auch hier stieg die aufgenommene Zeit-Druck-Kurve bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit weiter gleichmäßig an. Um ein Entweichen des Gases durch die Manometer zu verhüten, mußte die Temperatur wieder gesenkt werden. Bei 572° und 600° wurden mit neu eingebauten Substanzen ein halbes Jahr hindurch die Druckänderungen verfolgt; aber ein Gleichgewichtsdruck war nicht festzulegen, trotzdem durch mehrere Gasabzüge versucht wurde die Reaktionsgeschwindigkeit anzuregen.

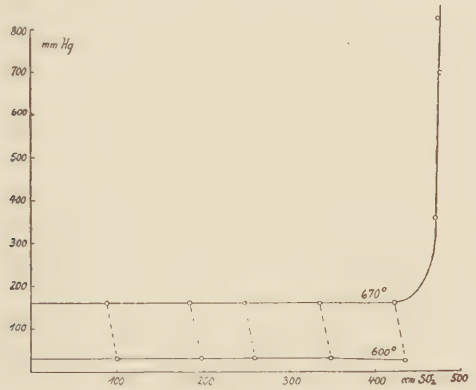
Günstigere Verhältnisse ergaben sich bei dem Versuch, von der rechten Seite der Gleichung aus, also durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Cadmiumoxyd einen Einblick in die Tensionsverhältnisse unseres Gleichgewichtssystems zu bekommen.

$$4\ CdO + 4\ SO_2 = 3\ Cd\ SO_4 + CdS$$

War die Reaktionsgeschwindigkeit auch nicht groß und nahm der Versuch auch sehr lange Zeit für sich in Anspruch, so konnte dieser Aufbauversuch doch quantitativ durchgeführt werden. Das Aufbau- beziehungsweise Abbauverfahren ist schon seit van't Hoff bekannt und wird im chemischen Institut in Münster von der Schenckschen

Schule vielfach dazu benutzt, um Zuverlässiges über die Natur der an Gleichgewichten beteiligten Phasen zu erfahren. Wichtig war für uns die Frage: Verläuft obige Reaktion, ähnlich wie bei den Bleigleichgewichten, über basische Sulfatstufen, oder treten solche bei unserem System überhaupt nicht auf?

Als Bodenkörper diente ein Cadmiumoxyd, welches durch Erhitzen aus reinem Nitrat und nachfolgendem Glühen des erhaltenen Produktes bei 800° im Sauerstoffstrom erhalten worden war. Die Einwage betrug 2,92 40 Gramm und die Reaktionstemperatur zunächst 600°. Der Verlauf des Versuches ist aus den Daten der Tabelle 4 und aus Figur 2 ersichtlich.



Figur 2

Die erste aufgegebene Gasmenge wurde vom Bodenkörper noch in der verhältnismäßig kurzen Zeit von sechs Tagen aufgenommen, wobei sich ein konstanter Enddruck von 32,4 Millimetern einstellte. Bei weiteren Gasaufgaben, insbesondere bei Ende des Versuches, trat jedoch eine fortlaufende Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, sodaß nach der fünften Gasaufgabe erst nach 40 Tagen Gleichgewicht eintrat.

Tabelle 4.

Zeit in Tagen	Aufgenommene SO_2—Menge ccm	Eingestellter Druck mm Hg	Temperatur C°
6	100,42 (87,38)	32,4	600
8	197,22 (184,18)	31,6	„
9	259,93 (246,89)	30,6	„
18	348,87 (335,82)	31,6	„
40	435,29 (422,25)	25,0	„
—	422,25	161,8	670
5	469,77	359,5	„
7	474,67	700,0	„
8	471,58	827,2	„

Nach allen Gasaufgaben stellte sich, von geringen Abweichungen abgesehen, stets derselbe Enddruck ein. Diese Tatsache zeigt uns an, daß unsere Reaktion nicht über basische Sulfatstufen verlaufen kann und daß sofort Sulfat und Sulfid entstehen muß, was sich bei Versuchsende auch bestätigte. Infolge der eingetretenden Verlangsamung der Reaktion sah ich mich gezwungen, die Temperatur auf 670° zu erhöhen. Es wurde dabei so verfahren, daß nach der letzten Gleichgewichtseinstellung bei 600°, also bei 25 Millimetern ohne weitere Gasaufgabe zunächst der entsprechende Druck bei 670°, also 162,8 Millimeter, ermittelt wurde, wobei der Bodenkörper allerdings entsprechend der bekannten Größe des Reaktionsraumes ungefähr 13 ccm Gas wieder abgeben mußte. Dann erst wurde mit weiterer Gasaufgabe fortgefahren, bis zur Beendigung des Versuches.

Die ersten fünf vom Bodenkörper aufgenommenen Schwefeldioxydmengen sind für die Temperatur von 670° berechnet und in Tabelle 4 eingeklammert aufgeführt. Sie stellen in Figur 2 den oberen wagerechten Teil der Kurve dar. Die untere Gerade gibt die bei 600° praktisch ermittelten Werte wieder.

Der Bodenkörper absorbierte bei 670° bedeutend schneller, jedoch stellten sich fortlaufend höhere Drucke ein. Die Drucke entsprechen in Figur 2 dem steilen Kurventeil. Es war dies ein Zeichen dafür, daß der Bodenkörper kein Gas mehr aufnahm, daß der Versuch praktisch beendet war.

Im Ganzen waren 471,58 ccm SO_2 vom Bodenkörper aufgenommen worden. Entsprechend den Molekularverhältnissen in unserer Gleichung

$$4\,CdO + 4\,SO_2 = 3\,Cd\,SO_4 + CdS$$

hätten dann 3,3684 gr $CdSO_4$ und 0,7782 gr CdS gebildet sein müssen. Die Untersuchung der ausgebauten Substanz ergab 3,3503 gr $CdSO_4$, das eine Zusammensetzung von 52,48 % Cd und 45,27 % SO_4 besaß. Bei Betrachtung mit einer Lupe bestand der Bodenkörper aus farblosen salzartigen Kristallen, die mit vereinzelten winzigen schwarzen Körnern durchsetzt waren. Die Substanz war wasserlöslich und enthielt wider Erwarten kein Sulfid, wie analytisch festgestellt wurde. Der Inhalt des Schiffchens bestand also zu 97,75 % aus Cadmiumsulfat. Der Rest von 2,25 % ist Sauerstoff, der noch von einem kleinen Rest Cadmiumoxyd herrührt, der bei dem Aufbau nicht mit erfaßt wurde.

Schon bei der Herausnahme des Schiffchens aus dem Reaktionsrohr machte ich die Beobachtung, daß an der Stelle, wo das Rohr die heiße Zone des Ofens verläßt, sich ein Ring von sublimierter Substanz gebildet hatte, der hauptsächlich goldig-gelb aussah. Leider war nur so wenig von dieser verteilten Substanz zusammen zu bekommen, daß diese Menge nur für eine Cadmiumbestimmung ausreichte. Diese ergab 77,29 % Cd und zeigte an, daß der Anflug aus Cadmiumsulfid bestand. Der theoretische Wert beträgt 77,79 % Cd.

Das Cadmiumsulfid war offenbar nach der Temperaturerhöhung aus dem Schiffchen heraussublimiert und hatte sich an den kälteren Stellen des Porzellanrohres wieder niedergeschlagen.

Besprechung der Versuche.

Bei den bisherigen Versuchen, sowohl beim Zink als auch beim Cadmium, handelte es sich um die Sulfat-Sulfidreaktion

$$3\,\overset{II}{Me}SO_4 + \overset{II}{Me}S = 4\,\overset{II}{Me}O + 4\,SO_2,$$

die in der Röstmetallurgie eine hervorragende Rolle spielt. In der Literatur finden Röstreaktionen des Cadmiums bislang keine Erwähnung. Die erste Angabe, daß 3 Mole Zinksulfat mit 1 Mol Zinksulfid unterhalb Rotglut miteinander reagieren und unter Schwefeldioxydentwicklung in Zinkoxyd übergehen, stammt von Parnell, der im Jahre 1877 ein Patent darauf nahm.[5]) Eine praktische Anwendung hat dieser Vorschlag in der Technik jedoch nicht gefunden, „da es nicht gelang, das gesamte Zink in Zinkoxyd zu verwandeln." Ingalls erhitzte 4 gr ZnS mit der äquivalenten Menge Zinksulfat eine Stunde und 10 Minuten lang bei einer Temperatur, welche von Rotglut allmählig bis Weißglut gesteigert wurde.[6]) Er erhielt ein Produkt, das 0,76 % S enthielt. Bei diesen Versuchen geht die Sulfat-Sulfid-Reaktion bei hohen Temperaturen vonstatten, wo große Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen. Bei meinen Versuchen war jedoch eine Erhöhung der Temperatur beim Cadmium über 670° und beim Zink über 450° nicht erlaubt, da in beiden Fällen der Schwefeldioxyddruck zu groß wurde. Die Reaktionen mußten also träge verlaufen. Aehnliche Verhältnisse fanden Röntgen und Klein[7]) vor, als sie Zinksulfat und Zinksulfid im Stickstoffstrom erhitzten. Sie stellten fest, daß erst ab 450° eine merkliche Sulfatzersetzung eintritt, die dann bei 650° schon 60,2 % beträgt. Sadlon[8]) machte ähnliche Feststellungen.

Aus den eigenen Versuchen geht hervor, daß die Schwefeldioxyddrucke beim Zink höher liegen als beim Cadmium. Bei Letzterem fand die erste Gasentwicklung bei 520° und beim Zink bei 330° statt. Der Druck einer Atmosphäre wurde beim Zink unterhalb 450° und beim Cadmium unterhalb 640° erreicht.

Besonders träge war die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkoxyd. Dieselbe Erfahrung machten Trautz und Pakschwer.[9]) Nach ihren Angaben „fand Absorption nur spurenweise statt." Analoge Schwierigkeiten stellten sich im hiesigen Institut bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Oxyde von Kobalt und und Nickel ein. Die äußerst geringe Reaktionsgeschwindigkeit beim

[5]) E. A. Parnell, DRP. 1357 (1887), wiedergegebene in Bräuer — D'Ans, Fortschritte in der anorg.-chem. Industrie I, erster Teil, S. 714 (1921).

[6]) Ingalls, Production and Properties of Zinc. New-York and London 1902 p. 155

[7]) Röntgen und Klein, Met. u. Erz (1929) 225.

[8]) Sadlon, Diss. Berlin 1903.

[9]) Trautz u. Pakschwer, Journ. f. prakt. Ch. *122* (1929) 152.

Zinkoxyd hat vielleicht ihre Ursache in einer Umhüllung des Oxydes durch ein Oxyd-Sulfidgemisch. Diese Umhüllung muß dicht und im gesinterten Zustande sein, so daß die Diffusionsgeschwindigkeit für das Schwefeldioxyd nur sehr gering ist. Eine eindeutige Einwirkung des Schwefeldioxydes auf das Zinkoxyd hatte statt gefunden, denn der ausgebaute Bodenkörper zeigte eine deutliche Sulfat- und Sulfidreaktion.

Das Ergebnis der Abbaureaktion

$$3\,ZnSO_4 + ZnS = 4Zn\,O + 4\,SO_2$$

nach der Differentialmethode steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Trautz und Pakschwer. Letztere haben nach der statischen Methode Zinksulfid und Zinksulfat im Molekularverhältnis 1 : 3 aufeinander einwirken lassen und erhielten eine Univarianzkurve, die bei 488 ° den Druck einer Atmosphäre erreicht. Die Versuchsergebnisse der Differentialmethode deuten jedoch auf uni- und bivariante Gleichgewichte hin. Wohl deckt sich die erhaltene Kurve b in Figur 1 mit der Univarianzkurve von Trautz, auch hier wurde der Druck der Atmosphäre bei 488 ° erreicht. Jedoch konnten in den Feldern links und rechts davon weitere Kurven aufgestellt werden. Die nach der Differentialmethode beobachteten bi- und univarianten Gleichgewichte lassen sich durch beschränkte gegenseitige Löslichkeit von Zinkoxyd in Zinksulfid und umgekehrt von Sulfid in Oxyd erklären. Zinkoxyd und Zinksulfid haben die gleiche Kristallstruktur.

Es kann aber auch die Annahme gemacht werden, daß das eingebaute Zinksulfid zum Teil verdampft und sich an kälteren Stellen des Reaktionsrohres niederschlägt. Eine Gleichgewichtseinstellung würde durch die Aenderung der Konzentration in der Gasphase dauernd gestört werden. Diese Annahme erklärt auch das Ausbleiben der Gleichgewichtseinstellungen bei den Versuchen nach der statischen Methode.

Metallerzeugende Reaktionen wie

$$2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO_2$$

treten erst bei höherer Temperatur, nach Trautz erst ab 900 ° in die Erscheinung. Die Lage der Dinge hätte sich durch einen isothermen Ab- beziehungsweise Aufbau entwirren lassen. Insbesondere hätte hierdurch die Frage geklärt werden können, ob intermediär basische Sulfate auftreten. Nach Schnabel[10]) bilden sich bei der Röstung der Zinkblende basische Sulfate

wie $ZnSO_4 \cdot ZnO$, $ZnSO_4 \cdot 3ZnO$ und $ZnSO_4 \cdot 4ZnO$.

Andrerseits wird ihr Auftreten von Friedrich und Blickle[11]) bestritten.

Günstigere Verhältnisse wurden, wie schon geschildert worden ist, bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Cadmiumoxyd an-

[10]) Schnabel, Handb. d. Metallhüttenkunde 2 (1904) 16.
[11]) Friedrich u. Blickle, Met. 7 (1910) 328.

getroffen. Es gelang einen isothermen Aufbau durchzuführen (Tabelle 4 und Figur 2), und so zur Aufklärung des Systems Cd — S—O beizutragen. Die quantitativen Daten des Versuches beweisen, daß die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Cadmiumoxyd im Sinne der Sulfat-Sulfid-Reaktion $4\,CdO + 4\,SO_2 = 3\,CdSO_4 + CdS$ verläuft. Die bei gleicher Temperatur gemessenen Drucke, die den gleichen Wert aufweisen, sind einem univarianten Gleichgewicht zuzuschreiben. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Cadmiumoxyd entsteht sofort, ohne irgendwelche Zwischenstufen, Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid und zwar im Molekularverhältnis 3:1.

Wie schon erwähnt wurde, war das Cadmiumsulfid aus dem Schiffchen heraussublimiert und hatte sich an den kälteren Stellen des Porzellanrohres wieder kondensiert. In der Literatur findet man über die Beständigkeit des Cadmiumsulfides verschiedenartige Angaben. Nach Biltz[12]) sublimiert Cadmiumsulfid im Stickstoffstrom bei 980 °. Damm und Krafft[13]) geben an, daß sich Cadmiumsulfid in der Luftleere bei 770—780 ° schnell verflüchtigt. Schließlich dissoziiert es nach Colson im Vakuum von 0,01 m/m bereits unterhalb 600 °. Vielleicht liegen die Verhältnisse bei unserem Aufbauversuch so, daß das Cadmiumsulfid im Temperaturbereich des Ofens von 670 °, wie es Colson angibt, dissoziiert ist und sich nach der kälteren Zone zu wieder zu Cadmiumsulfid vereinigt hat.

III. TEIL.

Röstgleichgewichtsuntersuchungen bei Wismut.

Es war die Absicht, für die Sulfat-Sulfid-Reaktion eine sehr feine Mischung von Wismutoxyd und Wismutsulfid durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf metallisches Wismut herzustellen. Diese Mischung brauchte dann nur noch mit wasserfreiem Sulfat innigst verrieben zu werden.

Zunächst wurde versucht, die Gleichgewichtslagen des Systems

$$6\,Bi + 3\,SO_2 = 2\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3$$

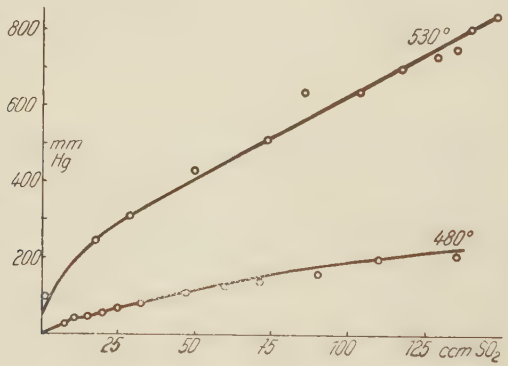
kennenzulernen. Die Versuche wurden nach der statischen Methode mit der früher beschriebenen Apparatur durchgeführt. Nur mußte ein anderes Schiffchenmaterial, welches keine Kieselsäure enthielte, gewählt werden. Nach den Ausführungen von Moser[14]) war anzunehmen, daß das Wismutoxyd mit Kieselsäure reagierte. Es wurden deshalb bei allen folgenden Versuchen mit Wismut nur Schiffchen aus geschmolzenem Aluminiumoxyd verwendet. Das gegenseitige Verhalten von metallischem Wismut und Schwefeldioxyd findet in der Literatur nur zwei Erwähnungen. Schiff[15]) sowie Uhl[16]) geben

[12]) Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. *59* (1908) 273.
[13]) Damm u. Krafft, Ber. *40* (1907) 4777.
[14]) Moser, Z. analyt. Ch. *45* (1906) 19.
[15]) Schiff, Lieb. Ann. *117* (1861) 95.
[16]) Uhl, Ber. *23* (1890) 2154.

an, daß sich Wismut beim Erhitzen in einem trockenen Schwefeldioxydstrom nicht verändere. Wie die beiden folgenden Versuche aber ergaben und aus den zugehörigen Tabellen 1a und 1b (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 379) zu ersehen ist, kann das Wismut beim Erhitzen sehr wohl mit Schwefeldioxyd reagieren.

Als Ausgangsmaterial diente reinstes metallisches Wismut von Merck. Es wurden 7,4932 gr des gepulverten Metalles eingefüllt und bei Zimmertemperatur zum ersten Male Schwefeldioxyd aufgegeben. Die Ofentemperatur wurde schrittweise gesteigert und nach jeder Erhöhung der Gasdruck beobachtet. Von 400° ab, nach dem also das Wismut in den flüssigen Aggregatzustand übergegangen war, fand eine deutliche Absorption des Schwefeldioxydes durch das Wismut statt. Bei 480° wurde die Versuchstemperatur konstant gehalten und nach jeder Gleichgewichtseinstellung eine weitere bekannte Gasmenge aufgegeben, also ein isotherner Aufbau vollführt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1a (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 379) registriert und in Figur 3 durch die untere Kurve graphisch aufgetragen worden.



Figur 3

Unter Zugrundelegung obiger Formel hätten zur vollständigen Absättigung des Bodenkörpers 392,45 ccm SO_2 aufgenommen werden müssen. Wie aus Tabelle 1a zu ersehen ist, fand zunächst eine verhältnismäßig schnelle Absorption statt. Nachdem aber im ganzen 134,75 ccm Gas absorbiert worden waren, nahm der Bodenkörper kein Gas mehr auf. Die beiden letzten Gasaufgaben erfolgten, ohne daß ein Enddruck erreicht worden war. Eine Erklärung für dieses Verhalten bot das Aussehen und die Beschaffenheit des ausgebauten Bodenkörpers. Unter dem Binokularmikroskop betrachtet, bestand der Schiffcheninhalt aus einer zu Kugeln erstarrten Schmelze, die mit einer schwarz-braunen Sulfidhülle umgeben war. Letztere war teilweise mit winzigen spießartigen Kristallen bewachsen. Wurde diese schwarz-braune Sulfidhülle mit einem Messer abgeschabt,

so trat der blanke Metallglanz deutlich hervor. Offenbar drang die an der Oberfläche gebildete Sulfidschicht nur sehr langsam in die Schmelze ein und war diese Sulfidhülle so dicht geworden, daß kein Schwefeldioxyd mehr diffundieren konnte. An einigen Stellen waren aus dem dunklen Schmelzkuchen blanke metallisch glänzende Tropfen herausgequollen. Dieser Vorgang war sicherlich erst nach Beendigung des Versuches erfolgt als die Schmelze, die zum weitaus größten Teil aus Wismut bestand, erstarrte. Geschmolzenes Wismut dehnt sich beim Erstarren um 2,35 % seines ursprünglichen Volumens aus.

Ist das Schwefeldioxyd im Sinne obiger Gleichung gebunden worden, so hätten entsprechend der aufgenommenen Gasmenge 1,9124 gr Bi_2O_3 und 1,0551 gr Bi_2S_3 gebildet sein müssen. Die erstarrte Schmelze müßte demnach enthalten: 95,00 % Bi; 2,50 % S; 2,50 % O. Die Analyse ergab: 94,83 % Bi; 2,41 % S; 94,51 % Bi.

Die in Tabelle 1a wiedergegebenen Werte ergeben keine Univarianzkurve, welche wagerecht verlaufen müßte, sondern wie aus dem gleichmäßigen Ansteigen der Kurve (Figur 3) entnommen werden muß, führt sie durch ein Lösungsgebiet von Wismut und Schwefelwismut. Nach den Angaben von Roessler[17]) mischen sich Wismut und das Sulfid in jedem Verhältnis. Danach müssen also bivariante Gleichgewichte vorliegen.

Ein weiterer Versuch wurde bei höherer Temperatur bei 530°, durchgeführt. Tabelle 1b (s. Z. anorg. u. allg. Chem 206 [1932] 379) und die obere Kurve in Figur 3 geben die beobachteten Werte wieder.

Die Einwage betrug 7,1156 gr Wismut, welche zur vollständigen Ueberführung in Oxyd und Sulfid 372,67 ccm SO_2 bedurft hätten. In Wirklichkeit wurde der Versuch, nachdem 148,45 ccm SO_2 aufgenommen worden waren, abgebrochen, da der Gasdruck schon 800 m/m Hg betrug und noch weiter anstieg.

Entsprechend der absorbierten Schwefeldioxydmenge hätten 2,1066 gr Bi_2O_3 und 1,1622 gr Bi_2S_3 gebildet sein müssen. Die Zusammensetzung der erstarrten Schmelze mußte danach folgende sein: 94,24 % Bi; 2,88 % S und 2,87 % O. Die Analyse ergab:

93,80 % Bi 2,50 % S 93,63 % Bi

Sowohl bei diesem als auch bei dem vorherigen Versuche stimmte die Gewichtszunahme des Bodenkörpers nach der Reaktion mit Schwefeldioxyd gut mit dem Gewicht der aufgenommenen Schwefeldioxydmenge überein.

Der ausgebaute Bodenkörper bestand auch hier aus einer fest zusammenbackenden erstarrten Schmelze. Das Aeußere derselben war jedoch diesmal glatter, metallischer und nicht so rauh. Bei dieser höheren Temperatur von 530° vermag scheinbar das gebildete Wismutsulfid besser in die Schmelze hineinzudiffundieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit blieb bis Versuchsende ungefähr dieselbe.

17) Roessler, Z. anorg. u. allg. Chem. *9* (1895) 44.

Auch aus diesem Versuche resultierte eine stetig ansteigende Aufbaukurve (Figur 3), die auf Lösungen von Wismut und Schwefelwismut, also auf bivariante Gleichgewichte, hinweist.

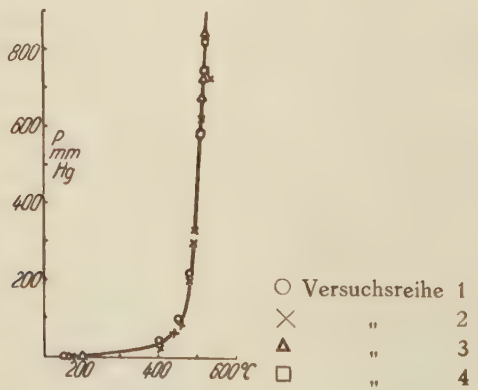
Bei der weiteren Untersuchung über die Gleichgewichtsverhältnisse des Bodenphasentripels $Bi—Bi_2O_3—Bi_2S_3$ ging ich von der rechten Seite der vorigen Gleichung aus. Handelte es sich bei den vorigen Versuchen um Gleichgewichtstensionen, so mußten sie ja von beiden Richtungen aus zu erreichen sein. Wir haben also jetzt zu formulieren:

$$2\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\,Bi + 3\,SO_2.$$

Bei der Reaktion zwischen Wismutoxyd und Wismutsulfid wurden große Reaktionsgeschwindigkeiten angetroffen, sodaß bei drei verschiedenen Temperaturen isotherme Abbauversuche durchgeführt werden konnten. Schließlich wurden, um vergleichende Studien über die Phasenbeschaffenheiten anzustellen, bei einer Temperatur mehrere Abbauversuche mit variierten Einsatzmengen von Oxyd und Sulfid ausgeführt.

Obige Reaktion findet in der Literatur Erwähnung durch die Arbeiten von Schoeller.[18]) Aus diesen Untersuchungen konnten jedoch keine phasentheoretische Folgerungen gezogen werden, da die Versuche nur roh durchgeführt worden sind, und die Lage und Art der heterogenen Gleichgewichte gänzlich unberücksichtigt geblieben sind.

Unsere Absicht war es zunächst, das P-T-Diagramm unseres Systems aufzustellen. Der Verlauf der Kurve, insbesondere die Kenntnis der Temperatur, bei der der Druck einer Atmosphäre erreicht wird, mußte uns einen Ueberblick über die Bedingungen der Metallgewinnung verschaffen. Diese Druck-Temperatur-Kurve wurde in vier Versuchsreihen ermittelt. Die Ergebnisse gibt Tabelle 2 (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 380) und Figur 4 wieder.



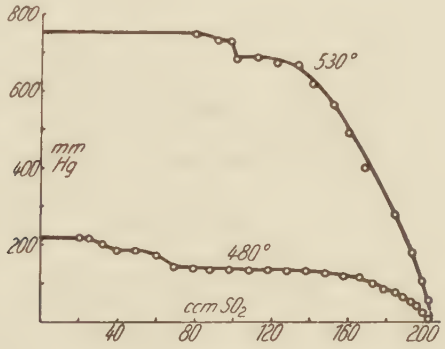
Figur 4

[18]) Schoeller, J. Soc. chem. Ind. *34* (1915) 6. s. auch Brückner, Monatsh. *27* (1906) 54.

Die Einwagen an Oxyd und Sulfid standen bei den ersten beiden Versuchsreihen im Molekularverhältnis 2 : 1, bei geringem Sulfidüberschuß. Bei Versuchsreihe 3 befand sich das Oxyd und bei Versuchsreihe 4 das Sulfid im größeren Ueberschuß. Alle beobachteten Größen ergeben ein und dieselbe Kurve. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wurden die ersten Gasentwicklungen zwischen 150 und 200°, also bei sehr niedriger Temperatur beobachtet. Bei 519° wurde der Druck einer Atmosphäre erreicht.

Nach Durchführung jeder Versuchsreihe wurde die höchste Temperatur konstant gehalten und mit demselben Bodenkörper ein isothermer Abbau vollführt. Es sind dies die nun folgenden Versuche.

Das verwendete Wismutoxyd wurde aus reinem Nitrat dargestellt. Nachdem das Nitrat durch Erhitzen auf 250° unter Abgabe von Stickoxyden zersetzt worden war, wurde die Temperatur langsam bis zum Schmelzfluß des entstandenen Oxydes gesteigert. Reste von basischem Nitrat mußten demnach vollständig zersetzt sein. Nach den Angaben von Jellinek[19]) und wie Untersuchungen im hiesigen Institut ergeben haben, gelingt es nicht, das Sulfid auf nassem Wege rein zu erhalten. Das aus salzsaurer Lösung gefällte Sulfid wurde deshalb zur vollständigen Reinigung von Oxychlorid und Schwefel bei 300° und schließlich bei 500° im trockenen Schwefelwasserstoffstrom erhitzt. Bei den folgenden Analysen der Bodenkörper wurde das Wismut nach der Analysenvorschrift von Strebinger und Zins[20]) als Wismutoxyjodit bestimmt.



Figur 5

Der erste isotherme Abbau erfolgte bei 480°. 3,2315 gr Bi_2O_3 und 1,8074 gr Bi_2S_3 wurden gut miteinander gemischt und in das Schiffchen eingefüllt. Die Oxyd- und Sulfidmengen standen also entsprechend unserer Gleichung im Molekularverhältnis 2 : 1. Die beobachteten Werte geben Tabelle 4a (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 382) und die untere Kurve in Figur 5 wieder. In den nun

[19]) Jellinek, Z. anorg. u. allg. Chem. *142* (1925) 31.
[20]) Strebinger u. Zins, Z. f. analyt. Chem. *72* (1927) 422.

folgenden graphischen Darstellungen werden die vom Bodenkörper abgegebenen Schwefeldioxydmengen als Abszissen und die eingestellten Gleichgewichtsdrucke als Ordinaten verwendet.

Entsprechend der Einwage hätte der Bodenkörper 227,72 ccm SO_2 entwickeln müssen. In Wirklichkeit waren 202,29 ccm abgegeben und demnach 3,8627 gr Bi gebildet worden. Die ausgebaute Substanz mußte, wenn man bei der Berechnung die überschüssige Sulfidmenge berücksichtigt, theoretisch folgende Zusammensetzung haben:

99,88 % Bi ; 0,118 % S.

Die Analyse ergab:

96,69 % Bi 1,41 % S.
96,94 % Bi

Der geringere Wismut- und der höhere Schwefelgehalt stehen aber im Einklang mit der abgegebenen Schwefeldioxydmenge. Der Bodenkörper hatte anstatt 227,72 ccm nur 202,29 ccm SO_2 entwickelt. Eine bestimmte Sulfidmenge war also im Bodenkörper verblieben und nicht mit in Reaktion getreten. Der abgebaute Bodenkörper bestand bei der Betrachtung unter dem Binokularmikroskop aus unzähligen winzigen Kugeln von metallischem Glanz, die nur locker zusammenhingen.

Ein weiterer isothermer Abbau erfolgte bei 530 °. Die Einwage betrug 3,3965 gr Bi_2O_3 und 1,8997 gr Bi_2S_3. Es bestand also dasselbe Mischungsverhältnis wie bei dem vorigen Versuch. Der Reaktionsverlauf wird durch die Daten der Tabelle 4b (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 383) und durch die obere Kurve in Figur 5 wiedergegeben.

Entsprechend der Einwage hätte der Bodenkörper 239,34 ccm SO_2 entwickeln müsen, während nach Tabelle 4b nur 201,74 ccm abgegeben worden sind. In Wirklichkeit war die abgegebene Gasmenge jedoch größer. Zu Beginn des Versuches, als sich schon eine beträchtliche Schwefeldioxydmenge entwickelt hatte, machte ich die Wahrnehmung, daß sich innerhalb des Glasrohres, welches sich an das Porzellanrohr anschloß, einige Wassertröpfchen gebildet hatten. Offenbar waren die eingebauten Substanzen nicht vollkommen trocken gewesen. Befand sich aber Wasserdampf mit in der Gasphase, so mußten die Gleichgewichtsverhältnisse unseres Systems gestört werden. Diese Feuchtigkeitsmenge wurde deshalb durch scharfes Abpumpen bis zum Hochvakuum entfernt, wobei leider auch die schon gebildete Schwefeldioxydmenge mit abgepumpt wurde. Die Analyse des ausgebauten Bodenkörpers zeigte jedoch an, daß der Versuch wirklich bis zum Ende verlaufen war. Die ausgebaute Substanz mußte theoretisch aus 99,87 % Wismut und 0,13 % Schwefel bestehen. Zwei ausgeführte Wismutbestimmungen ergaben: 99,80 % und 99,61 %.

Die Reaktion war also ganz im Sinne unserer Gleichung verlaufen, unter Schwefeldioxydentwicklung war metallisches Wismut entstanden. Letzteres bestand ebenso wie bei dem vorigen Versuche

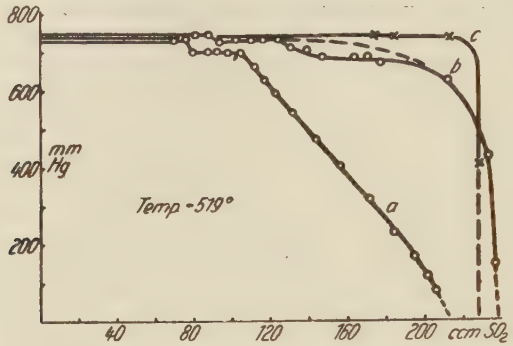
aus unzähligen winzigen Metallkugeln. Der schwach-rötliche Metallglanz des Wismut war deutlich wahrzunehmen.

Wie aus Figur 5 zu ersehen ist, verlaufen die Abbaukurven der letzten beiden Versuche zunächst horizontal um dann langsam zur Abszisse hin abzufallen. Die beobachteten Druckschwankungen sind darauf zurückzuführen, daß die Ofentemperatur besonders beim Laden der Akkumulatorenbatterien nicht ganz konstant geblieben war. Wie der steile Verlauf der Druck-Temperatur-Kurve in Figur 4 zu erkennen gibt, hat bei den Temperaturen von 480° und besonders bei 530° eine geringe Temperaturänderung von ein bis zwei Grad schon eine große Druckveränderung zur Folge. Die horizontalen Teile der beiden isothermen Abbaukurven lassen auf ein univariantes Gleichgewicht schließen. Es müssen also nach der Phasenregel von Gibbs neben der Gasphase drei feste Phasen, also Wismut, Wismutsulfid und Wismutoxyd, vorliegen. Die beiden anschließenden langsam abfallenden Kurvenstücke scheinen dagegen einem bivarianten Gleichgewichtssystem zugeordnet werden zu müssen. Hierfür sprechen auch die langsam ansteigenden Kurven bei der Umkehrung der Reaktion, bei den früher beschriebenen isothermen Aufbauversuchen (Figur 3), die ebenfalls bei 480° und 530° ausgeführt worden sind. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei diesen bivarianten Gleichgewichten eine Lösungsbodenphase mit veränderlicher Konzentration, eine Lösung von Wismut und Wismutsulfid beteiligt ist. Sowohl die Aufbau- als auch die Abbauversuche zeigen weiterhin, daß Lösung bei geringem Sulfidgehalt vorhanden ist, und daß bei größerem Gehalt an Sulfid dieses sich nicht mehr zu lösen vermag und eine selbständige Phase, also univariante Gleichgewichte bildet.

Es war unsere Absicht, auf experimentellem Wege, durch isotherme Abbauversuche mit variierten Suflidmengen diese Frage zu prüfen. Bei den folgenden Versuchen wurde dafür Sorge getragen, daß die Bodenkörper vollkommen trocken zur Reaktion gelangten. Nach dem Erhitzen des Oxydes im Hochvakuum auf 600° bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd und des Sulfides im Schwefelwasserstoffstrome auf 500° wurden beide Substanzen unmittelbar in eine nach außen abgeschlossene Argonatmosphäre gebracht, die mit Phosphorpentoxyd vollkommen getrocknet war. In diesem abgeschlossenen Gasraume wurden beide Substanzen gemischt, im Achatmörser verrieben und in das Reaktionsrohr eingewogen. Die Einwage betrug 3,7046 gr Bi_2O_3 und 1,7588 gr Bi_2S_3. 0,5167 gr Oxyd befanden sich also im Ueberschuß. Als Reaktionstemperatur wurde bei den drei folgenden Versuchen 519°, die Temperatur bei der der Schwefeldioxyddruck den Druck einer Atmosphäre erreicht, gewählt. Die beobachteten Werte geben Tabelle 3a (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 381) und die Kurve a in der Figur 6 wieder.

Der Bodenkörper hatte bei Ende des Versuches im ganzen 206,17 ccm SO_2 abgegeben und mußte demnach 98,81 % oder 3,9365 gr metallisches Wismut enthalten. Die Analyse ergab entsprechend den

gefundenen Prozentgehalten von 97,98 und 97,74 im Durchschnitt 3,8987 gr Wismut. Der eingebaute Bodenkörper zeigte nach Beendigung des Versuches einen Gewichtsverlust von 0,6090 gr. Das Gewicht der abgegebenen Schwefeldioxydmenge betrug 0,6034 gr.



Figur 6

Bei Betrachtung der Abbaukurve a in Figur 6 ist zu erkennen, daß bei einem Ueberschuß von Oxyd schon verhältnismäßig früh ein Abnehmen der Druckwerte stattfindet. Nachdem 105,08 ccm SO_2 entwickelt worden waren, stellten sich fortlaufend niedrigere Gleichgewichtsdrucke ein. Lassen wir die Oxydmenge unberücksichtigt, so begann das Abfallen der Kurve bei einem Gehalt von 31,18 % Bi_2S_3. Von diesem Augenblick ab mußten Wismut und Wismutsulfid eine Lösungsbodenphase gebildet haben. Die beobachteten Drucke ergaben im Gegensatz zu den folgenden Versuchen mit Sulfidüberschuß (Kurven b, c) eine flach abfallende Kurve, die durch ein großes Lösungsgebiet führte.

Der nächste isotherme Abbau wurde bei einem Sulfidüberschuß durchgeführt. Das Schiffchen enthielt 3,3312 gr Bi_2O_3 und 2,4198 gr Bi_2S_3. Der Sulfidüberschuß betrug 0,5820 gr. Wie aus den Daten der Tabelle 3b (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 382) zu erkennen ist, wurde der Abbauversuch quantitativ zu Ende geführt.

Der Oxydmenge entsprechend hätten sich 234,74 ccm SO_2 entwickeln müssen. Gemessen wurden 236,99 ccm SO_2. Hiernach mußten 4,5250 gr und bei Berücksichtigung der eingebauten Oxydmenge 4,4821 gr Bi gebildet worden sein. Die bei Ende des Versuches enthaltene Substanz mußte demnach folgende Zusammensetzung haben:

97,85 % Bi und 2,15 % S.

Analysenergebnis:

97,61 % Bi 2,23 % S 97,50 % Bi

Bei einem Durchschnitt von 97,55 % sind demnach 4,5112 gr metallisches Wismut gebildet worden.

Die Kurve b in Figur 6, die den Verlauf dieses Versuches wiedergibt, zeigt ein Abnehmen der Gleichgewichtsdrucke, nachdem 124,25 ccm SO_2 vom Bodenkörper abgegeben worden waren. Hier betrug der Gehalt an Sulfid 37,89 %. Der weitere Verlauf der Kurve b entspricht wahrscheinlich dem gestrichelt angedeuteten Kurvenzuge. Die beobachteten Druckschwankungen können nur daher rühren, daß die Gleichgewichtseinstellungen noch nicht ganz erreicht worden waren, und daß Scheingleichgewichte vorlagen, die durch Diffussionsverzögerungen in der Schmelze und äußerst langsame Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt waren. Es ist jedoch aus dem ganzen Verlauf der Kurve zu erkennen, daß bei einem Ueberschuß an Sulfid die Lösung von Sulfid und Metall entsprechend dem größeren Sulfidgehalt erst später einsetzt als bei einem Oxydüberschuß. Der steil abfallende Teil der Kurve b durchläuft ein kleineres Lösungsgebiet, denn das Wismutsulfid vermag hier länger als selbständige Phase aufzutreten.

Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse war mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei hinreichender Sulfidmenge (oberhalb 30—40 %) keine ungesättigte Lösungsbodenphase auftreten würde, sondern daß bis zum Verschwinden der Oxydmenge, also bis zum Ende des Versuches, univariante Gleichgewichte vorliegen würden.

Diese Annahme fand ihre Bestätigung durch einen weiteren isothermen Abbauversuch, der mit großem Sulfidüberschuß ausgeführt wurde. Nach der Einwage von 1,2844 gr Bi_2O_3 und 6,2817 gr Bi_2S_3 betrug der Sulfidgehalt ungefähr das 9fache der theoretisch notwendigen Menge. Die beobachteten Werte sind aus Tabelle 3c (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 382) zu ersehen.

Entsprechend der vorhandenen Oxydmenge mußte der Bodenkörper 90,51 ccm SO_2 entwickeln. Die gemessene Gasmenge betrug 90,70 ccm SO_2. Ferner waren bei Versuchsende 1,7282 gr Wismutmetall zu erwarten. Der ausgebaute Bodenkörper mußte demnach folgende Zusammensetzung besitzen: 85,72 % Bi und 14,28 % S. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werte:

85,49 % Bi 85,27 % Bi 14,18 % S 14,31 % S

Es waren also 1,7214 gr Wismut gebildet worden. Der Versuch war also quantitativ zu Ende verlaufen. Infolge der großen Sulfidmenge und der begrenzten Aufnahmefähigkeit des Schiffchens war es bei dem vorliegenden Mischungsverhältnis von Oxyd und Sulfid nicht möglich, eine größere Substanzmenge zu verwenden. Die Schwefeldioxydmenge mußte also im Verhältnis zu den vorigen Versuchen klein bleiben. Um jedoch eine vergleichende Betrachtung mit den vorigen Versuchen zu erleichtern, wurden in Kurve c (Figur 6) auf der Abszisse die vom Bodenkörper abgegebene Schwefeldioxydmenge als mit 2,5 multipliziert, aufgetragen. Diese errechneten Gasmengen sind in Tabelle 3c eingeklammert aufgeführt.

Die so erhaltene Abbaukurve scheint offenbar einem univarianten Gleichgewichtssystem zugeordnet zu sein. Bis Versuchsende

wurden, trotz fortgesetzter Abgabe von Schwefeldioxyd, dieselben Gleichgewichtsdrucke erreicht. Eine ungesättigte Lösungsbodenphase war demnach nicht beteiligt. Wie aus den Ergebnissen der vorigen Versuche zu schließen ist, tritt eine ungesättigte Lösung erst bei einem Sulfidgehalt von 30—40 % in die Erscheinung. Der bei Ende des Versuches vorliegende Bodenkörper enthielt noch 76,42 % Wismutsulfid. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen stehen die Angaben von Roessler[21]) und von Aten,[22]) die eine vollständige gegenseitige Löslichkeit von Wismut und Schwefel annehmen.

Auch die mikroskopische Untersuchung der geschliffenen und polierten Wismut-Wismutsulfid-Lösung scheint die gemachten Annahmen zu bestätigen. Schon durch das Polieren mit Magnesia usta trat die anisotrope Struktur deutlich hervor. Es waren scharf begrenzte spießförmige Kristalle von Wismutsulfid zu erkennen. Ein heller gefärbter Untergrund stellte offenbar das Eutektikum von Wismut-Wismutsulfid dar. Besonders bei der Betrachtung unter dem Polarisationsmikroskop traten die Sulfidkristalle deutlich hervor, während der eutektische Grund sich als einheitlich erwies, Weitere Untersuchungen galten der Aufklärung der Gleichgewichtsverhältnisse folgender Sulfat-Sulfid-Reaktion:

$$3\,Bi_2(SO_4)_3 + Bi_2S_3 = 4\,Bi_2O_3 + 12\,SO_2$$

Ich hoffte durch isotherme Abbau- und Aufbauversuche die Existenzgebiete der beim Wismut auftretenden basischen Sulfate kennen zu lernen. Diese Versuche mußten jedoch abgebrochen werden, da die auftretenden Tensionen sich als zu groß erwiesen. Auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Wismutoxyd war bis 390° keine Absorption festzustellen. Durch angestellte Versuche läßt sich jedoch annehmen, daß der Druck einer Atmosphäre bei ungefähr 300° erreicht wird.

Besprechung der Versuche.

Bei dem Dreikomponentensystem Bi—S—O ist mit folgenden umkehrbaren Reaktionen, die phasentheoretisch betrachtet univariante Gleichgewichte darstellen, zu rechnen:

1) $2\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\,Bi + 3\,SO_2$
2) $3\,(BiO)_2SO_4 + 2\,Bi_2S_3 = 10\,Bi + 9\,SO_2$
3) $3\,(BiO)_2SO_4 + 8\,Bi = 6\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3$
4a) $9\,(BiO)_2SO_4 + Bi_2S_3 = 10\,Bi_2O_3 + 12\,SO_2$
b) $3\,Bi_2(SO_4)_3 + Bi_2S_3 = 4\,Bi_2O_3 + 12\,SO_2$

Von diesen Gleichgewichtssystemen hat sich Nr. 1 als der Beobachtung zugänglich erwiesen. Es ist ferner möglich, die Gleichgewichte unter Nr .4 experimentell zu verfolgen, wenn eine Apparatur verwendet wird, die es gestattet die auftretenden hohen Schwefeldioxydtensionen zu messen. Durch Einwirkung von 12 Molen Schwefeldioxyd auf 4 Mole Wismutoxyd bei geeigneter Tempera-

[21]) Roessler, Z. anorg. u. allg. Chem. *9* (1895) 44.
[22]) Aten, Z. anorg. u. allg. Chem. *47* (1905) 386.

tur würde ein isothermer Aufbauversuch die beim Wismut auftretenden basischen Sulfatgebiete zu erkennen geben und schließlich neutrales Sulfat liefern. Die übrigen Reaktionen, Nr. 2 und 3, waren nicht beobachtbar. Bei den durchgeführten Versuchen war weder bei der Reaktion zwischen Oxyd und Sulfid noch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf metallisches Wismut die Bildung von Sulfat festzustellen.

Bei der Reaktion zwischen Wismutoxyd und Wismutsulfid stießen wir, wie schon ausgeführt worden ist, auf bi- und univariante Gleichgewichte. Das bei dieser Reaktion entstehende metallische Wismut scheidet sich nicht als solches ab, sondern es bildet mit einer bestimmten Menge des anwesenden Sulfides eine gesättigte Lösung. Wir haben univariante Tensionen vor uns, denn 4 Phasen stehen miteinander im Gleichgewicht: Bi_2O_3, Bi_2S_3, die gesättigte Lösung und Schwefeldioxyd. Bei Fortschreiten der Reaktion reichert sich die Schmelze immer mehr an Sulfid an, bis durch weitere Gasentziehung das überschüssige Sulfid aufgebraucht ist und es keine selbständige Phase mehr bilden kann. Das ursprüngliche univariante System ist jetzt bivariant geworden. Neben der Gasphase koexistieren nur zwei Bodenphasen: Bi_2O_3 und die ungesättigte Lösung. Wie der Versuch zeigt, enthält bei diesem Punkt der sauerstoffreie Anteil des Bodenkörpers 30–40 Gewichtsprozente Wismutsulfid. Beim weiteren Abbau wird die ungesättigte Lösung immer ärmer an Sulfid, und schließlich entsteht, wenn die Einwagen von Oxyd und Sulfid genau im Molekularverhältnis 2:1 erfolgt waren, reines Wismut. Die Lösung beziehungsweise das metallische Wismut befanden sich bei den herrschenden Versuchstemperaturen von 480—530° im geschmolzenen Zustand.

Stellt man die univarianten Gleichgewichte graphisch in einem Schaubild mit den Drucken als Ordinaten und den Temperaturen als Abszissen dar, so erhält man Kurven. Bivariante Gleichgewichte werden dagegen durch Flächen wiedergegeben. Einen Ueberblick über die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems Bi—S—O erhält man durch die Betrachtung der experimentell ermittelten Univarianzkurve in Figur 4.

Durch diese Kurve wird das Bi_2O_3—Bi_2S_3 Feld gegen das Bi_2O_3 - Metallösungs-Gebiet abgegrenzt. Links dieser Kurve koexistieren unter einer Schwefeldioxydatmosphäre Bi_2O_3 und Bi_2S_3 und rechts derselben neben der Gasphase Bi_2O_3 und die an Bi_2S_3 ungesättigte Lösung. In dem bivarianten Gebiet sind je nach dem Sulfidgehalt der Lösung beliebig viele Kurven denkbar, die alle ineinander übergehen.

Bei der Betrachtung vom thermochemischen Standpunkt aus interessiert es noch, die Wärmetönung des univarianten Gleichgewichtes kennenzulernen. Zunächst wurde durch ein graphisches Ausgleichsverfahren der Verlauf der linearen Funktion ermittelt. Das hierzu notwendige Beobachtungsmaterial liefert Tabelle 2 (s. Z. anorg. u. allg. Chem. 206 [1932] 380).

Werden die Logarithmen der beobachteten Tensionen (in Atmosphären) und die zugehörigen reziproken absoluten Temperaturen in ein System mit den Koordinaten log p und $\frac{1}{T} \cdot 10^4$ eingetragen so resultiert eine Gerade. Zur Berechnung der Wärmetönung entnahm ich dieser Geraden je zwei ausgeglichene Werte von log p und die entsprechenden Werte von $\frac{1}{T}$ und setzte dieselben in die van't Hoff'sche Reaktionsisochore ein. Dieselbe lautet nach Integration innerhalb der Grenzen T_2 und T_1:

$$Q = \frac{4{,}584 \cdot \log \frac{Kp_2}{Kp_1}}{T_2 - T_1} \cdot T_1 \cdot T_2$$

Es ergibt sich dann für die Wärmetönung $Q = -11\,700$ cal, auf ein Mol reagierenden Schwefeldioxydes bezogen.

Unser studiertes Gleichgewicht läßt sich also thermochemisch folgendermaßen ausdrücken:

$$2\ Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\ Bi + 3\ SO_2 - 3 \times 11700\ cal.$$

Zusammenfassung.

Es wurde versucht, durch Auf- und Abbauversuche Aufklärung über die Natur der an Röstreaktionen beteiligten Phasen zu gewinnen. Die angestellten Versuche ergaben folgendes:

Beim Zink:

Zinkoxyd reagiert mit Schwefeldioxyd unter Bildung von Sulfid und Sulfat nach der Gleichung: $4\ ZnO + 4\ SO_2 = 3\ ZnSO_4 + ZnS$. Eine Reaktion in umgekehrter Richtung stellt bivariante und univariante Gleichgewichte dar. Die erste Gasentwicklung wurde bei 330° beobachtet. Der Atmosphärendruck wurde unterhalb von 450° erreicht.

Beim Cadmium:

Nach folgender Gleichung wurde bei 600° bezichungsweise 670° ein isothermer Aufbauversuch ausgeführt:

$$4\ CdO + 4\ SO_2 = 3\ CdSO_4 + Cd\ S.$$

Diese Reaktion lieferte ein univariantes Gleichgewicht. Bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Cadmiumoxyd entstand sofort neutrales Sulfat und Sulfid. Es zeigte sich, daß das Cadmiumsulfid schon bei 670° flüchtig war. Eine Reaktion in entgegengesetzter Richtung zeigte die erste Gasentwicklung bei 520—530°. Der Druck einer Atmosphäre wurde unterhalb 600° erreicht.

Beim Wismut:

Isotherme Auf- und Abbauversuche zeigten, daß die Reaktion

$$2\ Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\ Bi + 3\ SO_2$$

nach beiden Richtungen verlaufen kann. Die Reaktion zwischen Wismutoxyd und Wismutsulfid ergab ein univariantes Gleichgewicht,

das unterhalb von 30—40 Gewichtsprozenten Sulfid bivariant wurde, da ungesättigte Lösungen von Wismut und Wismutsulfid entstanden waren. Die experimentell ermittelte Univarianzkurve teilt in der Temperatur-Druck-Ebene das Koexistenzfeld $Bi_2O_3 — Bi_2S_3$ von dem Gebiet, in dem Bi_2O_3 und ungesättigte Lösung koexistieren. Thermochemisch sind die Beziehungen für die obige univariante Gleichgewichtsreaktion durch folgende Symbole auszudrücken:

$$2\,Bi_2O_3 + Bi_2S_3 = 6\,Bi + 3\,SO_2 — 3 \times 11\,700\,cal.$$

Die Reaktion $3\,Bi_2(SO_4)_3 + Bi_2S_3 = 4\,Bi_2O_3 + 12\,SO_2$
zeigte sehr große Schwefeldioxydtensionen. Eine Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Wismutoxyd wurde bis 390° nicht beobachtet.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für sein stets förderndes Interesse sowie für das Wohlwollen das er mir während meines Studiums entgegenbrachte, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren Hilfe vorliegende Untersuchungen ermöglicht wurden, möchte ich auch an dieser Stelle meinen großen Dank zum Ausdruck bringen.

Lebenslauf.

Am 11. Januar 1902 wurde ich als Sohn des Kreisoberstraßenmeisters Heinrich Speckmann zu Minden (Westfalen) geboren. Ich besuchte das Realprogymnasium zu Lünen, das ich 1918 mit der Obersekundareife verließ. Anschließend arbeitete ich ein Jahr lang als Volontär in einer Maschinenschlosserei. Ab Ostern 1919 besuchte ich die Oberrealschule zu Recklinghausen, die ich 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. In der Folge studierte ich mit einer Unterbrechung von mehreren Semestern das Fach der Chemie an der Technischen Hochschule zu Hannover, sowie an den Universitäten Marburg und Münster. Das Verbandsvorexamen bestand ich im Dezember 1926 an der Universität Marburg, das Verbandshauptexamen im Dezember 1928 an der Universität zu Münster.